

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-242125

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

G02B 6/122

G02B 6/13

(21)Application number : 10-157525

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 05.06.1998

(72)Inventor : NAGATA SEIICHI

(30)Priority

Priority number : 09355848

Priority date : 24.12.1997

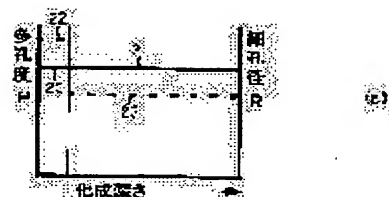
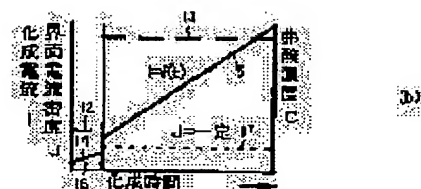
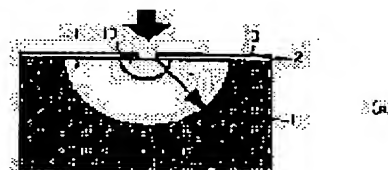
Priority country : JP

(54) SILICON SUBSTRATE AND ITS FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon substrate controlled in the porosity, pore diameter, distribution width of the pore diameter in the porous silicon region and the shape of the porous silicon and a method for formation thereof relating to the silicon substrate selectively having the porous silicon within the substrate and a method for formation thereof.

SOLUTION: This method for formation of the silicon consists in covering the silicon substrate 1 with a partly opened mask layer 3, immersing the substrate into a chemical conversion liquid and impressing chemical conversion current thereon and anodically chemical converting a part of the silicon substrate 1 from the removed part of this mask layer 3, thereby forming the porous silicon 10 to 11 to a band form within the silicon substrate. The chemical conversion current described above is increased according to the growth degree of the porous silicon in such a manner that the current density at the boundary between the front end of the growth of the porous silicon and the silicon substrate 1 in the process of the anodically chemical conversion is made nearly constant.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

30.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-242125

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.⁹

G 0 2 B 6/122
6/13

識別記号

F I

G 0 2 B 6/12

A

M

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-157525

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月5日

(31) 優先権主張番号 特願平9-355848

(32) 優先日 平9(1997)12月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 永田 清一

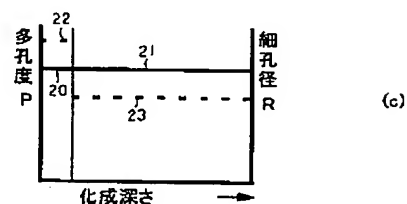
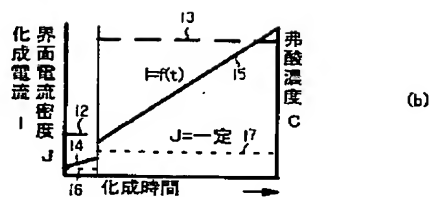
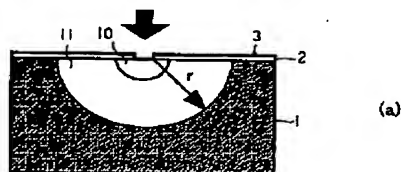
京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京セラ株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 シリコン基板とその形成方法

(57) 【要約】

【課題】 基板内に多孔質シリコンを選択的に有するシリコン基板とその形成方法に関し、この多孔質シリコン領域の多孔度、細孔径、細孔径の分布幅、および多孔質シリコンの形状を制御したシリコン基板とその形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 シリコン基板を一部が開口したマスク層で被覆して化成液に浸漬して化成電流を印加し、このマスク層の除去部分から前記シリコン基板の一部を陽極化成することによってこのシリコン基板内に多孔質シリコンを帯状に形成するシリコンの形成方法であって、前記陽極化成の工程における前記多孔質シリコンの成長先端部と前記シリコン基板との界面の電流密度がほぼ一定となるように、前記多孔質シリコンの成長度合いに応じて前記化成電流を増加させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一主面側に多孔質シリコン領域が帯状に形成されたシリコン基板において、前記多孔質シリコン領域の多孔度が 52～62%であることを特徴とするシリコン基板。

【請求項 2】 一主面側に酸化シリコン領域が帯状に形成されたシリコン基板において、前記シリコン基板の一主面を基準として、前記酸化シリコン領域の深さを b 、前記酸化シリコン領域の表面部の最凹部までの距離を c 、前記酸化シリコン領域の表面部の最凸部までの距離を d としたとき、 $(c+d)/b$ が 6%以内であることを特徴とするシリコン基板。

【請求項 3】 一主面側に酸化シリコン領域が帯状に形成されたシリコン基板において、前記酸化シリコン領域が、所定の屈折率を有する第一の領域と、この第一の領域の前記シリコン基板内における外側に位置し、且つ前記第一の領域よりも屈折率が小さい第二の酸化シリコン領域を有することを特徴とする請求項 2 に記載のシリコン基板。

【請求項 4】 シリコン基板を一部が開口したマスク層で被覆して化成液に浸漬して化成電流を印加し、このマスク層の除去部分から前記シリコン基板の一部を陽極化成することによってこのシリコン基板内に多孔質シリコン領域を帯状に形成するシリコン基板の形成方法において、前記陽極化成の工程における前記多孔質シリコン領域の成長先端部と前記シリコン基板との界面の電流密度がほぼ一定となるように、前記多孔質シリコン領域の成長度合いに応じて前記化成電流を変化させることを特徴とするシリコン基板の形成方法。

【請求項 5】 前記シリコン基板を所定の弗酸濃度の化成液に浸漬して所定の電流密度で前記多孔質シリコン領域のうちの所定領域まで形成し、次いでこの弗酸濃度と電流密度を変化させて残余の多孔質シリコン領域を形成することを特徴とする請求項 4 に記載のシリコン基板の形成方法。

【請求項 6】 前記化成電流がパルス電流であることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載のシリコン基板の形成方法。

【請求項 7】 前記化成電流がパルス電流であり、且つ単位パルス当たりの印加時間および／またはその繰り返し時間を前記多孔質シリコン領域の成長にともなって変化させることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載のシリコン基板の形成方法。

【請求項 8】 前記マスク層の開口径が $0.1 \sim 20 \mu m$ であることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載のシリコン基板の形成方法。

【請求項 9】 前記シリコン基板内の化成深さが $50 \mu m$ 以内であることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載のシリコン基板の形成方法。

【請求項 10】 シリコン基板を一部が開口したマスク

層で被覆して化成液に浸漬して化成電流を印加し、このマスク層の除去部分から前記シリコン基板を陽極化成することによってこのシリコン基板内の一部に多孔質シリコン領域を形成するシリコン基板の形成方法において、前記多孔質シリコン領域を形成した後、その表面部に酸化膜を形成することを特徴とするシリコン基板の形成方法。

【請求項 11】 前記酸化膜を除去する工程を有することを特徴とする請求項 10 に記載のシリコン基板の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はシリコン基板とその形成方法に関し、さらに詳しくはシリコン基板上にマスク層を形成し、このマスク層の一部を除去した部分を中心に選択的に陽極化成によって作成される多孔質シリコン領域やそれを酸化した酸化シリコン領域を有するシリコン基板とその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 多孔質シリコンは、結晶質シリコン中にナノメートル (nm) サイズの細孔が無数に形成された物質であり、例えば結晶質シリコンを弗酸を含有する溶液中で陽極化成することにより作成される。このような多孔質シリコンは、各種製品への応用展開が期待される材料として、その基礎的作成法や基礎物性が検討されてきた。

【0003】 特にシリコン基板全面を同時に化成する全面化成の方法では、化成液の弗酸 (HF) 濃度や化成電流は基板全面に均等に分散供給され、さらに化成が進行しても多孔質シリコンとシリコン基板との界面の面積は常に一定であるため、化成深さと共に化成条件が大幅に変化することはない。従って、化成条件 (化成液の HF 濃度、化成電流、化成電流密度など) を一定に保ちやすく、基礎的に多孔質シリコンの作成法とその物性との関係を研究するには最適の方法として、多くの研究報告がある。なかでも、(1) R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, and J. L. Ginoux, などが著者である論文 J. Electrochem. Soc. 134, 1994 (1987) には、全面化成のもとで化成条件と作成された多孔質シリコンの物性の関係が詳細に述べられている。

【0004】 また、シリコン基板上にマスク層を形成して、このマスク層の開口径を中心として陽極化成することにより選択的に多孔質シリコンを形成するものとして (2) P. Steiner and W. Lang, Thin Solid Films 255, 52 (1995)、(3) K. Imai and H. Unno, IEEE Trans. Electron Devices ED31, 297 (1993)、(4) V. P. Bondarenko, A. M. Varichenko, A. M. Dorofeev, N. M. Kazyuchits, V. A. Labunov, and V. F. Stelmakh, Tech. Phys. Lett. 19, 463 (1993)、(5) V. P. Bondarenko, A. M. Dorofeev, and N. M. Kazuchits, Microelectronic Engineering 28, 447 (1995) 等の文

献がある。

【0005】これらの文献は、陽極化成中の化成電流を一定に保持して陽極化成を行うものである。ところが、シリコン基板上にマスク層を形成し、このマスク層の一部を選択除去し、マスク層が除去された部分を起点にして、シリコン基板の一部を選択的に化成すると、HF 溶液や化成電流は前記マスク層が除去された狭い部分に集中し、化成進行と共に多孔質シリコンとシリコン基板との界面の面積が変化するという問題がある。

【0006】陽極化成中の化成電流を時間的に変化させる先行技術としては、(6) M. BERGER 等の発明による PCT/DE96/00913 が開示されている。また、同発明者等による論文(7) Porous silicon multilayer-optical waveguide s, Thin Solid Film 279, 143 (1996) には、連続直流電流を階段状に一気に変化させ、電流値に依存して多孔度が非連続的に変化した多孔質シリコンを作成する方法が述べられている。

【0007】(6)、(7) の先行技術は高い多孔度(60%以上)の複層の多孔質シリコンを形成し、多孔質シリコンの屈折率が多孔度に依存することを利用し、多孔質シリコン自体を光導波路とするもの、およびこの多孔質シリコンを酸化はするが、溶融・緻密化していない多孔質状態にある酸化シリコンで光導波路を作成することを主眼としている。

【0008】これらの文献では、陽極化成中の化成電流を時間的に変化させるものの、化成電流を階段状に変化させるものであり、所定期間毎には化成電流を一定に保持して陽極化成を行うものである。

【0009】さらに、陽極化成をパルス電流で行うことを主題とした文献として、(8) Xiao-yuan Hou, Hong-lei Fan, Lei Xu, Fu-long Zhang, Min-quan Li, Ming-ren Yu, Appl. Phys. Lett. 68, 2323 (1996)、および(9) L.V. Belyakov, D.N. Goryachev, and O.M. Sreseli, Tech. Phys. Lett. 22, 97 (1996) がある。文献(8)(9)共に結晶質シリコン基板の全面を陽極化成するに際し、パルス電流の効果を連続一定電流のそれと比較したものである。また、文献(8)(9)共に、約 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の p 型シリコンをピーク電流密度が数 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 程度の比較的低い電流密度のもとで化成し、多孔質シリコンの発光ダイオードとしての特性を調べたものである。

【0010】次に、多孔質シリコンの酸化に関する主要文献としては、(10) J.J. Yon, K. Balra, R. Herino, and G. Bomchil による J. Appl. Phys. 62, 1042 (1987)、および(11) K. Balra, R. Herino, and G. Bomchil による J. Appl. Phys. 59, 439 (1986) が挙げられる。

【0011】これらの論文で取り扱っているのは、シリコン基板全面を化成した多孔質シリコンの酸化であり、選択化成した多孔質シリコンに関するものではない。上記論文(10)(11)では、酸化による体積の収縮や膨張が多孔度に大きく依存するため、多孔度制御の重要性は強調

されている。但し、全面化成においては多孔度が後述の臨界多孔度以下であっても酸化による体積膨張はシリコン酸化膜の膜厚増加に影響するものであると述べられている。一方、多孔質シリコンの酸化による体積膨張は後述のように局部的に強い内部応力をもたらす。逆に多孔度が高すぎると酸化シリコンの顕著な体積収縮をもたらす。光導波路等に応用する場合、この体積収縮は導波路としての形状を形成すること自体を困難とする。本発明はこのような体積膨張や収縮を極小化することを可能としたものである。

【0012】また、上記のいずれの先行文献にも、選択化成した多孔質シリコンのある一定の領域にわたって多孔度を一定にするという思想は開示されていない。即ち、結晶質シリコンに開口部を有するマスク層を形成して、この開口部から陽極化成する場合、化成進行とともに多孔質シリコンと結晶質シリコンとの界面の面積が増大することから、化成電流を一定に保持したまま陽極化成を行うと、多孔質シリコンと結晶質シリコンとの界面の界面電流密度は化成進行と共に相対的に小さくなり、多孔質部分の細孔径も陽極化成の進行とともに小さくなるという問題がある。

【0013】本発明は、このような背景のもとになされたものであり、第1の目的は、シリコン基板上に多孔質シリコンを選択的に形成するに際し、この多孔質シリコン領域の多孔度、細孔径、細孔径の分布幅、および多孔質シリコンの形状を制御した多孔質シリコン領域を有するシリコン基板とその形成方法を提供することである。その第1の方法は直接に所望の多孔度・細孔径・細孔径分布を有する多孔質シリコンを形成する方法にある。その第2の方法は一旦ある値の多孔度・細孔径・細孔径分布を有する多孔質シリコンを形成し、その後この多孔質シリコンを部分酸化することによる細孔径の実質的減少効果と、この酸化膜を除去することにより細孔径を増大させる工程の組合せにより所望の多孔度・細孔径・細孔径分布を有する多孔質シリコンを形成する方法である。また、第2の目的は、多孔質シリコン領域を酸化して作成した酸化シリコンの表面が、最初のシリコン基板面と実質上同一面にあるようなシリコン基板とその形成方法を確立することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に係るシリコン基板では、一主面側に多孔質シリコン領域が帯状に形成されたシリコン基板において、前記多孔質シリコン領域の多孔度を $52 \sim 62\%$ とした。

【0015】また、請求項2に係るシリコン基板では、一主面側に酸化シリコン領域が帯状に形成されたシリコン基板において、前記酸化シリコン領域の深さを b 、前記酸化シリコン領域の表面部と前記シリコン基板の一主面との差を $c+d$ としたとき、 $(c+d)/b$ が $\pm 6\%$

の範囲内になるようにした。

【0016】また、請求項4に係るシリコン基板の形成方法では、シリコン基板を一部が開口したマスク層で被覆して化成液に浸漬して化成電流を印加し、このマスク層の除去部分から前記結晶質シリコン基板の一部を陽極化成することによってこの結晶質シリコン基板内に多孔質シリコン領域を帯状に形成するシリコン基板の形成方法において、前記陽極化成の工程における前記多孔質シリコンの成長先端部と前記シリコン基板との界面の電流密度がほぼ一定となるように、前記多孔質シリコンの成長度合いに応じて前記化成電流を変化させる。

【0017】さらに、請求項10にシリコン基板の形成方法では、シリコン基板を一部が開口したマスク層で被覆して化成液に浸漬して化成電流を印加し、このマスク層の除去部分から前記シリコン基板を陽極化成することによってこのシリコン基板内の一部に多孔質シリコン領域を形成するシリコン基板の形成方法において、前記多孔質シリコン領域を形成した後、その表面部に酸化膜を形成する。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を添付図面を参照しながら説明する。多孔質シリコン材料の基本特性は多孔度（P）、細孔径（R）、細孔径の分布幅により定まる。ここに多孔度（P）とは、多孔質シリコンの全体積中の空孔部分の体積率で定義される。また、細孔の直径を細孔径（R）と定義し、その分布幅を細孔径の分布幅と定義する。

【0019】多孔質シリコンの多孔度、細孔径、および細孔径の分布幅は、使用するシリコン基板のドーピング特性、化成液のHF濃度、および界面電流密度に依存する。高濃度にp型ドーピングされたシリコン基板を用いた場合には、多孔度、細孔径、およびその分布幅は図10のように変化する。図10中の■は細孔径分布の中心値を、▲と●は分布の半値幅を示す。角を丸くした長方形の内部に記されたコメントの上行は化成液のHF濃度を示し、下段の電流値は多孔質シリコンと結晶質シリコンとの界面の電流密度を示す。

【0020】図10は全面化成条件下で、化成条件と多孔質シリコンの性質との関係を基礎的に研究した前記論文(1)に記載された個々のデータをもとに、本発明者により独自に構成されたものであり、多孔質シリコンの重要な下記4点を指示している。第一に、界面電流密度を増加すると多孔度、細孔径ともに増加する。第二に化成液のHF濃度を増加させると多孔度、細孔径ともに減少する。第三に化成液のHF濃度を増加させると細孔径の分布幅は狭くなる。特に高濃度HF化成液を用いると細孔径の分布幅は非常に狭くなり、細孔径が非常に一様且つ均質となる。第四に化成液のHF濃度と界面電流密度の化成条件を選定することにより、任意の多孔度、細孔径、および細孔径分布を持つ多孔質シリコンを形成する

ことができる。

【0021】本発明で使用する化成液の弗酸濃度は、従来から使用される通常の濃度から、現在工業的に供給される最高濃度である約50%程度までであり、さらに高濃度な弗酸が供給可能となればその最高濃度まで含むことは勿論である。また、界面電流密度も数十アンペア/cm²の高電流密度まで含まれる。

【0022】また、このように高濃度のHF液を使用すると多孔質シリコンと結晶質シリコンとの界面の平滑性も低濃度HFを使用した場合に比べて向上する。

【0023】本発明のシリコン基板中の多孔質シリコンを酸化後、シングルモード光導波路に使用する場合、マスク開口幅wとしては20μm以下が望ましい。またマスク開口幅wの最小値は特に限定すべき条件はないが、通常の微細加工で工業的に再現性の良い寸法であれば良い。マスク開口幅wが20μmより大きくなるとシングルモード伝搬の条件を設定しづらくなる。但し、マルチモード用光導波路にはマスク開口幅wの上限はない。

【0024】同様にシングルモード光導波路として使用する場合、化成深さrは50μm以下が望ましい。この範囲で光導波路としての機能を十分に満たし得る。これ以上に化成深さrが大きくなると不必要に加工領域が大きくなるためである。但し、マルチモード用光導波路にはこの制限はない。

【0025】上記したマスク開口幅w、化成深さrの制限は多孔質シリコンを光導波路に使用する場合に、光導波路としての必要十分条件から設定したものである。その他の分野へ応用する際にはその用途の要求に応じて、これらの大きさを自由に定めればよい。

【0026】図1は、請求項4に係る多孔質シリコンの形成方法を示す図である。図1(a)は斜視断面図、図1(b)は電流を時間的に変化させて制御する方法を示す図、図1(c)は形成された多孔質シリコンの多孔度と細孔径の化成深さ依存性を示す図である。本発明に使用されるシリコン基板1はホール濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度以上、即ち比抵抗が $0.1 \Omega \text{ cm}$ 以下のp型基板が望ましい。しかしながら、化成実行時において、多孔質シリコンと結晶質シリコンとの界面に均一に荷電子が供給される基板であれば基本的に本発明の条件は成立する。図1(a)に於いて、シリコン基板1の最初の表面である一主面2上に窒化シリコン(SiN_x)などから成るマスク層3を形成し、このマスク層3に1次元方向に長く、その幅がwの開口部4をエッチング等で形成する。このように準備された基板を陽極とし、弗酸を含有する電解液中で陽極化成すれば、マスク層3の端部を起点として化成深さ(多孔質領域の半径)rの実質上等方的に多孔質シリコン領域5が成長する。従って、成長の過程のある時点で見れば、多孔質シリコン5と結晶質シリコン1の界面の断面上の長さLはほぼ $L = \pi r + w$

...

(1)

と表される。図 1 (a) から明らかなように多孔質シリ

$$J = I / L = I / (\pi r + w)$$

となる。ここに I はマスク開口幅 w に集中して流れる単位長さ当たりの電流である。

【0027】今、単位長さ当たりの電流 I を一定にして化成が進行すると、多孔質シリコン 5 と結晶質シリコン 1 との界面電流密度 J は式 (2) に従って減少する。化成初期の化成深さ r がマスク開口幅 w に比べて小さい領

$$I = J * L$$

となるように、化成電流を多孔質シリコン 5 と結晶質シリコン 1 との界面の面積増大に比例して増加させ、化成電流を時間の関数として、 $I = f(t)$ となるように制御することが必要となる。この化成電流の制御例を模式的に図 1 (b) の実線 6 に示す。図 1 (b) の一定値を示す点線 7 はこのように制御され、一定となった界面電流密度を示す。

【0029】式 (3) のように多孔質シリコン 5 と結晶質シリコン 1 との界面の電流密度 J を一定に保ち、多孔質シリコン 5 と結晶質シリコン 1 との界面の面積の増加に比例して化成電流 I を増大させるように制御する。このように界面電流密度を一定に制御すれば、形成された多孔質シリコン 5 は図 1 (c) の実線で示す多孔度

(P) 8 と点線で示す細孔径 (R) 9 は、ともに化成深さ r に依存しない一定値を持つ。

【0030】図 2 は、請求項 5 に係る多孔質シリコンの形成方法の一実施形態を示す図である。図 2 (a) に示すように、所定の細孔径を有する第 1 の多孔質シリコンの領域 10 と、第 1 の多孔質シリコン領域 10 とは細孔径が異なる第 2 の多孔質シリコンの領域 11 を形成する。その際の電解液の弗酸濃度 (破線) 12、13、電流値 (実線) 14、15、電流密度 (点線) 16、17 の関係を図 2 (b) に示す。第 1 の領域 10 を形成するには第 1 の弗酸濃度 12 の電解液を使用し、第 1 の電流値 14 を用いる。その後第 2 の弗酸濃度 13 の電解液を用い、第 2 の電流値 15 により第 2 の多孔質シリコンの領域 11 を形成する。この場合、第 1 の弗酸濃度 12 に比べて第 2 の弗酸濃度 13 を高く設定し、この弗酸濃度差に合わせて第 1 の電流密度 16 に比べて第 2 の電流密度 17 を高くすれば、図 2 (c) に示すように第 1 および第 2 の多孔質シリコンの多孔度 (実線) 20、21 を実質上等しく ($P1 = P2$) し、且つ第 1 の多孔質シリコン領域 10 の細孔径 (点線) 22 を第 2 の多孔質シリコン領域 11 の細孔径 23 に比べて大きくすることができ

【0031】図 1 および図 2 に示すように化成電流を制御すると、多孔質シリコンと結晶質シリコンとの界面での電流密度 J が数 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 程度であっても、幅 w を持つマスク開口部 4 では式 (3) に示すように数十倍から数百倍の集中電流が流れる。他方、この化成電流

コン 5 と結晶質シリコン 1 との界面における界面電流密度 J は

$$\dots (2)$$

域では界面電流密度 J は大きい、化成深さ r がマスク開口幅 w に比べて大きくなった条件、即ち、 $L \gg w$ では後述の比較例に示すように電流密度 J は化成初期に比べて桁違いに小さくなる。

【0028】他方、この界面での電流密度を一定にするためには

$$\dots (3)$$

によって多孔質シリコンとシリコンとの界面から大量のガスが発生する。この大量のガスの離脱経路は幅 w の開口部 4 に限定される。このため、化成電流を単純に連続直流電流で制御すると、発生した大量のガスの圧力によってマスク層 2 が破壊され、このマスクにクラックや剥離が発生する。一旦マスク層 2 が破損したり剥離すると、所望の部分のみを選択的に化成するという所期の目的を達し得なくなる。さらに、弗酸を含有する電解液の供給も幅 w の狭い開口部 4 に制限されるため、化成液濃度を一定に保持しがたい問題も発生する。

【0032】これらの問題を回避するために、図 3

(a) に示すように、単位パルスの実効尖頭電流値 I_p 、同持続時間 t_p 、繰り返し周期 T のパルス電流を用いる。この場合、パルスの実効先頭電流値 I_p が式

(2) (3)、または図 2 (b) における電流値 14、15 等の条件を満たすように制御する。化成はこのパルス電流により行われ、化成界面での高い電流密度を保持することができる。一方、パルス電流印加時に発生したガスはパルスの休止時間にも幅 w のマスク開口部 4 より離脱できる。また、ガス離脱に伴って新しい電解液も化成界面に供給される。こうして、パルス電流値 I_p と単位パルスの持続時間 t_p 、繰り返し周期 T を制御し、単位時間当たりの平均電流値 $I_p * t_p / T$ をマスク層 2 が剥離したり、破損しない範囲に制御する。また、パルス休止期間 ($T - t_p$) における電流値は必ずしもゼロに制御する必要はなく負極性の電流が流れても良い。

【0033】図 3 (b) はパルス電流値、印加時間幅、休止時間幅の概念的関係を化成の初期・中期・終期に関して模式的に示す。化成電流が小さい場合には、図 2

(b) の電流 14 は連続直流電流で、化成電流値が大きくなった場合の電流 15 にはパルス制御された電流を用いる等複合制御を行っても良い。

【0034】上記のように作成された多孔質シリコンを例えば湿った酸素気流中で酸化して酸化シリコンとす

【0035】多孔質シリコンの多孔度は 52% から 62% の範囲とする。下限の 52% はノンドープ酸化シリコンの体積膨張を従来例の $1/2$ 以下に縮小するためである。また、上限の 62% は酸化シリコンに 5 mol% 程度の不純物をドーブした際の臨界多孔度である。

【0036】多孔度を下記のように制御すれば、二酸化シリコンの体積は初期の多孔質シリコンの体積に比べて収縮も膨張もないように制御できる。従って、図4に示すように、酸化シリコン25の表面26は最初のシリコン基板1の表面2と同一面にあるように制御できる。

$$V_{Si} = Z_{Si} / \rho_{Si}$$

(b) このシリコンを一定多孔度Pの多孔質シリコンに変換すると、上記体積中に存在するシリコンは(1-P)モルとなる。

$$V_{SiO_2} = (1-P) * Z_{SiO_2} / \rho_{SiO_2} \quad \dots (6)$$

(d) 上記(5)と(6)の体積を等しくする、即ち酸化後の体積変動がゼロの多孔度を臨界多孔度 P_o と定義

$$P_o = 1 - (\rho_{SiO_2} / \rho_{Si}) * (Z_{Si} / Z_{SiO_2}) = 1 - A \quad \dots (7)$$

$$A = (\rho_{SiO_2} / \rho_{Si}) * (Z_{Si} / Z_{SiO_2}) \quad \dots (8)$$

となる。ここに ρ は比重、Zはモル等量を、添字のSiとSiO₂はそれぞれシリコン、シリコン酸化膜を示す。上記式(8)の物性値として

$$Z_{Si} = 28.0855 \text{ g/mol}$$

$$Z_{SiO_2} = 60.0843 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{Si} = 2.3291 \text{ g/cm}^3$$

$$\begin{aligned} \Delta V_{SiO_2} &= -\Delta P * (Z_{SiO_2} / Z_{Si}) / (\rho_{Si} / \rho_{SiO_2}) \\ &= -\Delta P / A = -2.224 \Delta P \quad \dots (9) \end{aligned}$$

と表され、多孔度が1%変化した場合には、 $\Delta V_{SiO_2} = -2.224\%$ となる。

【0040】上記した多孔質シリコンの多孔度Pとこれを酸化した後のSiO₂の体積変化率の関係を図5に示す。図5(a)には多孔度が49%から61%までの広い範囲を示し、図5(b)には多孔度が53%から57%までの特に狭い範囲を拡大して示す。図5(a)

(b)のように ΔP が正ならば体積収縮が起こり、 ΔP が負であれば体積膨張が起こる。その係数は上記のように $-\Delta P/A$ である。

【0041】図1および図2に示す実施形態と同様にして多孔質シリコンを形成した。但し、実施パラメータ例として $W=6 \mu\text{m}$ 、 $r=27 \mu\text{m}$ を採用した。多孔質シリコンを酸化・溶融後の酸化シリコン30を含む断面形状の座標を図6(a)に示す。マスク開口幅wの中心と最初のシリコン基板1表面との交点よりシリコン基板1内に座標-yを定義する。またマスク開口幅wの中心から基板表面2に沿って座標xを定義する。

【0037】このようにシリコンの酸化による体積膨張が多孔質シリコンの空孔部の体積を丁度補完的に埋めることにより、最初の多孔質シリコン領域の形状を変えずに酸化物に変えることができる。即ち、そのための条件は(a)1モルのシリコンの体積 V_{Si} は

$$\dots (5)$$

【0038】(c)上記(1-P)モルのシリコンを酸化・溶融すると酸化物の体積は、

すると

$$\rho_{SiO_2} = 2.24 \text{ g/cm}^3$$

なる数値を代入すると、酸化後の体積変動がゼロとなる臨界多孔度 P_o は $P_o=55.0\%$ となる。

【0039】また、多孔度が P_o から ΔP 変動した場合の酸化後の体積変動率 ΔV_{SiO_2} は

【0042】多孔質シリコン領域を酸化した後のSiO₂とシリコンとの界面、SiO₂表面形状の前記 ΔP 依存性を図6(b)、(c)に示す。図6(b)はSiO₂とシリコン界面31全体の形状を示し、図6(c)はSiO₂表面の形状を特に抽出して詳細に示す。図6(c)の曲線上の注記は ΔP を%表示で示している。

【0043】これらの図から明らかなように、特に $\Delta P=0\%$ の条件($P=P_o$)では図4中の実施形態で示したように、SiO₂表面は最初のシリコン基板の表面2と同一面である。 ΔP が負で-1%、-3%、-5%の時の体積膨張にともなう界面形状の例を図6に示す。また、 ΔP が正で+2%、+4%、+6%をもち、体積収縮を示すときの界面形状の例も示している。また、マスク開口幅wの中心位置における表面のy座標値を表1に示す。

【0044】

【表1】

多孔度の P o からの変化量 Δ P と y 軸上の表面位置

多孔度 Δ P	表面位置 μ m	多孔度 Δ P	表面位置 μ m
0%	0.000	0%	0.000
-1%	0.598	1%	-0.598
-2%	1.196	2%	-1.196
-3%	1.794	3%	-1.794
-4%	2.392	4%	-2.392
-5%	2.990	5%	-2.990
-6%	3.588	6%	-3.588

W = 6 μ m、r = 27 μ m の場合

【0045】表1が示すように、ΔP=±6%以内であれば中心の最大変位位置においても、その変位は約3.6 μ mに過ぎない。ΔP=±3%においては最大変位は約1.8 μ mである。これらの値は後述する比較例に比べて格段に小さくなっている。

$$y = -(r^2 - (x - w/2)^2)^{1/2}$$

$$y = -r$$

ここに、x、yは図6(a)における座標上の位置を、rは多孔質シリコン形成時の半径を、wはマスク開口幅を、また[x]はxの絶対値を示す。

【0048】次に、酸化による膨張や収縮等の体積変動は自由表面である酸化シリコンの表面位置を上下するこ

$$y = -(r^2 - (x - w/2)^2)^{1/2}$$

$$* \Delta P / A$$

$$y = -r * \Delta P / A$$

図6(c)に示した表面形状は式(12)(13)により計算されている。

【0050】上記のように作成された第1の多孔質シリコン領域10の細孔径22は図2(c)に示すように第2の多孔質シリコン領域11の細孔径23に比べて大きくなるように制御されている。このように多孔質シリコンが作成されたシリコン基板1を例えば金属元素を含有する有機金属化合物の液に浸漬することにより、細孔径の大きい多孔質シリコンの領域10に選択的に有機金属化合物をドーピングすることができる。金属元素を含有する有機金属化合物としては、例えば、アルミニウム(A1)、ホウ素(B)、バリウム(Ba)、ビスマス(Bi)、カルシウム(Ca)、カドミウム(Cd)、セリウム(Ce)、セシウム(Cs)、ジスプロジウム(Dy)、エルビウム(Er)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、ゲルマニウム(Ge)、ハフニウム(Hf)、ホロミウム(Ho)、インジウム(In)、ランタン(La)、ルテチウム(Lu)、マグネ

【0046】上記の数値計算は以下に行える。第1に酸化シリコン領域とシリコンの界面(31)形状は実質上下記2式で表現できる。

【0047】

$$[x] \geq w/2 \dots (10)$$

$$[x] \leq w/2 \dots (11)$$

とにより体積変動の効果を回避すると仮定する。こうすると任意のx座標における表面位置yは、次式で表現される。

【0049】

$$[x] \geq w/2 \dots (12)$$

$$[x] \leq w/2 \dots (13)$$

シウム(Mg)、ニオブ(Nb)、ネオジウム(Nd)、隣(P)、プロメチウム(Pm)、プラセオジウム(Pr)、ルビジウム(Rb)、アンチモン(Sb)、サマリウム(Sm)、錫(Sn)、ストロンチウム(Sr)、タンタル(Ta)、テルビウム(Tb)、チタン(Ti)、タリウム(Tl)、ツリウム(Tm)、イットリウム(Y)、イッテルビウム(Yb)、タンゲステン(W)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)の群の化合物がある。これらの内、例えばホウ素(B)は酸化シリコン中では屈折率を小さくする効果を有する。また、ジルコニウム(Zr)やチタン(Ti)は屈折率を増加させる。更に、例えばエルビウム(Er)等の希土類元素は酸化シリコン中で光学的に活性な不純物で光増幅等の効果を有する。後述のように光導波路に用いる場合屈折率減少元素は図2の多孔質シリコンの領域10・11共にドーピングしても良い。一方、屈折率増加元素は多孔質シリコンの領域10のみに選択ドーピングする。また前記光学的に活性な元素は領域10の内の第

1の部分領域(図示せず)のみに選択的にドーピングが
ある場合がある。このように複数種の機能を有する元素
を選択ドーピングする場合、屈折率減少効果を有する元素の
有機金属化合物分子の大きさを最も小さくし、次ぎに屈
折率増加用化合物分子を大きくする。更に、光学的に活
性な元素の化合物分子を最も大きくすれば、多孔質シリ
コンの領域毎の細孔径に応じて選択ドーピングが可能とな
る。ここでドーピングに用いる前記各種の有機金属化合
物分子の大きさを変更することは、分子設計の課題とし
て従来技術を用いて可能である。従って、細孔径と分子
の大きさとの組合せで各種機能を有する元素の選択ドー
ピングが可能となる。

【0051】これら化合物の一種または複数を含む有機
金属化合物の液に浸漬し、その後表面の有機物を除去し
て例えば湿った酸素気流中で酸化する。

【0052】有機金属化合物として例えばチタンの有機
物に浸漬した後に表面の有機物を除去し、その後湿った
酸素雰囲気中1150℃で酸化し、さらに表面のマスク
層を除去した後の斜視断面図を図7(a)に示す。チタ
ンがドーピングされた酸化シリコンの領域32とチタン濃度
が相対的に低い酸化シリコンの領域33がシリコン基板
1中に形成されている。且つ領域32と領域33は酸化
後、体積の収縮も膨張もなく、それらの表面は最初のシ
リコン基板1の表面2と同一面にある。

【0053】酸化シリコンの領域32はチタンがドー
ピングされているために屈折率が領域33に比べて増加してい
る。このため、低屈折率の領域33を下部クラッドと
し、高屈折率の領域32をコアとする光導波路を構成で
きる。図7(a)はこのような構成の光導波路を示して
いる。図7(b)は必要に応じて上部クラッド層34を
形成した光導波路を示す。図7(a)に示す光導波路構
造を、 $w=0.75\sim6\mu\text{m}$ 、 $r=27\mu\text{m}$ の条件で形
成し、 $1.55\mu\text{m}$ のレーザー光を一方の端から入射さ
せ、他方の端からNear Field Pattern(NFP)を測
定した。

【0054】図8に、 $w=6\mu\text{m}$ で形成した光導波路の
NFPの例を示す。図8(a)は基板表面と並行方向の
光強度分布を示し、図8(b)は垂直方向の光強度分布
を示し、また図8(c)は等強度分布曲線を示す。図8
(a)の基板面と並行方向には非常によい対象性を示し
ている。他方基板面と垂直方向には非対象性を示すが、
これは用いた光導波路が図7(a)の構成のもので下部

$$V_{Si} = Z_{Si} / \rho_{Si}$$

(b) このシリコンを多孔度Pの多孔質シリコンに変換
すると、上記体積中に存在するシリコンは(1-P)モ

$$V_{SiO_2} = (1-P) * Z_{SiO_2} / \rho_{SiO_2} \quad \dots (6)$$

(d) 酸化シリコン(1-P)モルに対し、xモル添加

$$V_{imp} = x / (1-P) * Z_{imp} / \rho_{imp} \quad \dots (14)$$

(e) 上記(6)と(14)の体積の和を上記(5)の

$$Z_{Si} / \rho_{Si} = (1-P) Z_{SiO_2} / \rho_{SiO_2}$$

クラッド層を堆積していないため、屈折率の急激な変化
によるものである。図8から明らかなように透過光は単
一のピークにその強度を集中してシングルモードで伝搬
していることを示している。マスク開口幅wが4~6 μm
ではNFPは図8のような単一ピークを持ち、光はシ
ングルモードで伝搬していることが確認された。しか
し、透過光のスポットサイズはマスク開口幅wの減少と
ともに増加した。

【0055】透過光のスポットサイズのマスク開口幅w
への依存性を図9に示す。図9のように、マスク開口幅
wが4 μm から6 μm では透過光はシングルモードであ
った。3 μm 未満ではNFPの幅がマスク開口幅wの減
少と共に急激に増大し、さらに出射光のピークは複数に
分かれてマルチモードで光が伝搬していることを示して
いた。

【0056】多孔質シリコンはその材料それ自体が重要
なデバイス材料である。さらにこの材料は酸化シリコン
を形成する中間材料としても重要である。図4および図
5に示す実施形態では多孔質シリコンの酸化による体積
変動を最少とする実施法を述べた。

【0057】本実施形態では多孔質シリコンに不純物を
ドーピングし、これを酸化した際の体積変動を最少とする実
施形態を述べる。図7に示す光導波路では第1の酸化シ
リコンの領域32にはチタンをドーピングして屈折率を増加
させた。一方、第2の領域33には特にドーピングをせずこ
れをクラッドとして利用した。このように酸化シリコン
を光導波路として用いる場合、コアとクラッドとの屈折
率差は導波路の設計条件にもよるが、高屈折率差を有す
る導波路では2%程度の比屈折率差を用いる。図16

(a)に各種の不純物を石英ガラスに添加した場合の濃
度と屈折率の公知の関係を示す。また石英ガラスの屈折
率を1に規格化した場合の同様の図を図16(b)に示
す。屈折率差2%を与えるには、添加濃度として ZrO_2
で約5%、 TiO_2 で約6%、 Al_2O_3 や GeO_2
ではさらに大量の濃度を必要とする。

【0058】このように不純物をドーピングした後に酸化す
る場合には、添加された不純物元素の酸化物による体積
増加を考慮し、多孔質シリコンの作成に反映させなければ
ならない。

【0059】この際の議論は前述の図4および図5に示
す実施形態と同様に(a)1モルのシリコンの体積 V_{Si} は

$$\dots (5)$$

ルとなる、(c)上記(1-P)モルのシリコンを酸化
・溶融すると酸化物の体積は、

された酸化不純物の体積は

$$\dots (14)$$

体積と等しくするには、

$$+ (x / (1 - P) * Z_{imp} / \rho_{imp}) \quad \dots (15)$$

即ち、不純物を添加して酸化した後には体積変化がゼロとなる臨界多孔度を P_{imp} とすると

$$P_{imp} = 1 - (A / 2 + (A^2 / 4 - x * B))^{1/2} \quad \dots (16)$$

となる。ここに

$$A = (Z_{Si} / Z_{SiO_2}) * (\rho_{SiO_2} / \rho_{Si}) \quad \dots (8)$$

$$B = (Z_{imp} / Z_{SiO_2}) * (\rho_{SiO_2} / \rho_{imp})$$

x は添加した酸化不純物元素の酸化シリコンに対するモル比である。

【0060】ここに、添加不純物の例として酸化チタン (TiO_2) を用い、比重 ρ としてルチル型結晶の密度を用いると

$$\rho_{imp} = \rho_{TiO_2} = 4.23 \text{ g/cm}^3$$

$$Z_{imp} = Z_{TiO_2} = 79.8788 \text{ g/mol}$$

【0061】上式 (16) における臨界多孔度を x の関数として図13に示す。図13に於いて横軸 x は酸化シリコン (SiO_2) に対する酸化チタン (TiO_2) のモル比を示し、縦軸は当該濃度の不純物がドーピングされた場合の臨界多孔度を示す。

【0062】図13 (a) は x として 0~5% の範囲を示し、図13 (b) は 0~2% の範囲を特に詳細に示す。図13のように TiO_2 を 2モル%程度添加する際にも臨界多孔度は 5.5% から 5.8% 以下に増加する。5モル%添加する場合には同 6.5% に増加する。

【0063】図13に示す実施形態で議論したように高濃度に不純物をドーピングする際の選択化成の実施例を述べる。先ず、図14に示すように、図2に示す実施形態と同様に、シリコン基板1上にマスク層3を形成し、さらに開口部4を形成した。その後第1の化成条件で第1の多孔質シリコン61を形成した。但し、図14 (b) に示すように、図2 (b) における電流14と電流密度16より大きな電流64と電流密度66を採用した。第2の多孔質シリコン形成には第2実施形態で述べたと同一のHF濃度、電流値、電流密度を用いた。その結果、第1の多孔質シリコンの多孔度67をドーピングした不純物が占める体積分だけ、多孔度を増加させた。この場合、第1の多孔質シリコンの細孔径もやや増加した。

【0064】このように配慮して作成した一連の多孔質シリコンにチタンを 2~5% ドーピングした後に酸化して表面形状を観察した。2種の酸化シリコンの表面を図11 (a) のように最初のシリコン基板面と実質上同一面内に保持することができた。

【0065】本実施形態の基本的思想を図15に示す。不純物をドーピングすべき酸化シリコン領域を形成する多孔質シリコンの化成には予め多孔度を大きく設定し、ドーピングした酸化シリコン、ドーピングしない酸化シリコンともにそれぞれの臨界多孔度を用いることにある。この点が図10の議論との最大の相違点である。

【0066】

【比較例】図1 (a) におけると同様に、高濃度に B が

ドーピングされた比抵抗 $0.01 \Omega \text{ cm}$ のシリコン基板1上にシリコン窒化膜のマスク層3を形成し、このマスク層3に幅 w の開口部4を形成した。その後、化成電流を一定に保ち多孔質シリコンの領域を作成した。但し、多孔質シリコンの領域全体の平均多孔度を 5.5% とするよう電流値と弗酸電解液濃度を選定した。化成電流を一定としたため、多孔質シリコンと結晶質シリコンとの界面における界面電流密度は、図11 (b) に示すように化成時間と共に減少した (図11 (b) には $w = 2 \mu \text{m}$ 、 $w = 6 \mu \text{m}$ 、 $w = 15 \mu \text{m}$ の各場合を例示し、初期界面電流密度を1に規格化して示す)。従って、この場合の多孔質シリコン領域の多孔度53は、図1 (c) に示すように化成深さと共に減少した。化成の初期においては多孔質シリコンと結晶質シリコンとの界面の界面電流密度は非常に高いが、化成進行と共に電流密度は減少する。そして化成終期においては界面電流密度は初期値に比べて桁違いに低くなった (図11 (b) の例では $r = 30 \mu \text{m}$ の時、界面電流密度は初期値に対し、それぞれ 2%、6%、14% であった)。その結果、図10が暗示するように、化成初期では多孔度は高く、化成終期では多孔度は低くなっている。この多孔質シリコンを湿った酸素雰囲気中で酸化、溶融した。

【0067】上記のように作成された多孔質シリコンを酸化した後の断面形状の典型例を図11 (a) に示す。図11 (a) に示すように、酸化領域の中央部55では体積収縮が認められ、シリコンとの界面を接する付近56では酸化物の体積膨張が顕著に認められた。この結果は、界面近傍の酸化物には圧縮応力が、逆に界面に接しているシリコンには引っ張り応力が局所的に強く作用していることを示している。このような断面を室温状態に約1ヶ月間放置した後に顕微鏡観察すると、図11

(a) の表面で突起状になっている酸化シリコンとシリコンとの界面部分56で微少なチッピングによる欠けが発生しているのが高頻度で認められた。即ち、多孔質シリコンとシリコンとの界面には局所的に大きな応力を内包していることを示している。

【0068】図11 (a) の表面より、 SiN_x のマスク層をリアクティブエッチング (RIE) により除去した後の断面形状の典型例を図12に示し、また同図に矢印で定義した a、b、c、d の寸法を、各試料の走査型電子顕微鏡写真上で測定した結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

開口幅 w: μm	実寸法: μm				寸法比								
	a	b	c	d	a/b	(a-w)/b	c/b%	d/b%	(c+d)/b%	c/a%	d/a%	c/d%	
3	0.75	52.74	25.14	3.83	3.42	2.10	2.07	14.44	13.62	28.07	6.88	6.49	106
4	0.75	52.40	24.68	3.56	3.01	2.13	2.09	14.44	12.22	28.67	6.80	5.75	118
5	8.0	81.44	26.91	3.74	3.74	2.28	2.08	13.90	13.90	27.81	6.09	6.09	100
6	6.0	59.29	26.64	3.93	3.21	2.23	2.00	14.75	12.06	26.81	6.83	5.42	122
1	6.0	59.52	26.81	3.95	3.33	2.22	2.00	14.74	12.43	27.18	6.84	5.60	119
2	6.0	59.95	26.35	4.03	3.55	2.28	2.05	15.29	13.49	28.78	6.72	5.93	113
平均値	57.56	28.08	3.81	3.39	2.20	2.04	14.59	12.96	27.55	6.83	5.88	113	

【0070】表2にはマスク開口幅wとして6.0 μm 、0.75 μm の例を示す。全横幅aはかなり広い範囲(約52~61 μm)で分布している。他方、a/bは2を少し上回る数値である。さらに詳しく見ると(a-w)/bの値は2.0に非常に近く、実験誤差を考慮しても多孔質シリコンの化成が等方的であったことを示している。

【0071】他方、膨張と収縮の合計である(c+d)の値は約7 μm 、(c+d)/bの値はその平均値が約27%もあり、体積の収縮と膨張が共存し、且つそれらの各々が極めて大きいことを示している。これに比し、前記した図5に示す実施例に於ける $\Delta P = \pm 6\%$ での収縮または膨張の値である3.6 μm 、化成深さ比として13%は本比較例における値の約1/2であり、本発明の方法による多孔度制御による酸化後の体積変動制御の有効性を示している。

【0072】次に、多孔質シリコン領域の多孔度と細孔径の他の望ましい制御方法を図17に基づいて説明する。図17は、乾燥酸素雰囲気中で多孔質シリコンを十分長い時間(1時間以上)酸化した場合の酸化された多孔質シリコンの割合と酸化温度との関係を示す。300℃(1000/T=1.74)の処理では多孔質シリコンの微細構造の表面にほぼ単分子層の酸化シリコンが成長する。このとき酸化された多孔質シリコンの割合は約15%である。350℃(1000/T=1.6)の処理では約30%のシリコンが酸化され、ほぼ2分子層の酸化シリコンが成長する。さらに800℃の処理ではほぼ全量が酸化される。その中間温度では図のように絶対温度の逆数目盛りによる酸化割合となる。酸化シリコンが単分子層成長すると、酸化による体積膨張のため実質の細孔径は約0.5 nm減少する。すなわち、酸化の程度に応じて、酸化後の細孔径を減少させることができる。

【0073】図18(a)に、多孔質シリコン領域の微細構造を模式的に示す。多孔質シリコン中にはその断面寸法がnmスケールのシリコンの柱とほぼ同寸法の細孔が無数に交互に存在する。図18の45はこのシリコン柱を示し、その間の細孔径をR1iで示す。このような多孔質シリコンを図17のように乾燥酸素雰囲気中で低温で酸化すると、図18(b)に示すように、シリコン柱45の表面が酸化されて酸化膜47が成長する。シリコン柱45のうち、酸化膜47として消費された部分とシリコンとして残存する部分46の割合は図17のよ

うに酸化温度に依存する。シリコンが酸化されるとその体積は酸化前に比べて約2倍に増加する。したがって、残存シリコン柱46と酸化膜47との体積の和は増加する。結果として部分酸化された多孔質シリコンの細孔径R1oは実質的に小さくなる。こうして多孔質シリコンを部分酸化することにより細孔径を初期値より小さい方に制御できる。

【0074】また、図18(b)のように部分酸化された多孔質シリコンから酸化シリコンの部分をHFを薄く含む溶液でエッチング除去してもよい。こうすればシリコン柱45の残存部分46は初期の部分45より細くなる。結果として実質的な細孔径R2iは初期の細孔径R1iより大きくなり、多孔度も増加する。この場合の細孔径や多孔度の増加の割合は部分酸化の酸化割合により制御できる。

【0075】上記のようにして、部分酸化と酸化膜の除去を組み合わせることで、直接に化成から形成する多孔度・細孔径・細孔径分布とは異なった多孔質シリコンを形成できる。特に化成により直接に所望の多孔度・細孔径・細孔径分布を有する多孔質シリコンを形成する場合、高弗酸濃度且つ大電流密度を必要とする場合がある。このような場合高弗酸濃度・小電流密度で一旦多孔質シリコンを形成し、その後前記の部分酸化と酸化膜除去工程の組合せにより所望の多孔度・細孔径・細孔径分布を有する多孔質シリコンに変換することができる。

【0076】酸化膜を稀HFで除去する際の処理方法にもよるが、液体で濡れた多孔質シリコンの乾燥時に、液体の表面張力の影響を軽減させ、多孔質シリコン構造の破壊防止に注意すれば、特に細孔径分布幅が小さく、75%を越えると非常に高い多孔度を有し、且つ均一な細孔径を持つ多孔質シリコンを得ることもできる。

【0077】

【発明の効果】以上のように、請求項1に係るシリコン基板によれば、一主面側に帯状に形成された多孔質シリコン領域の多孔度を52~62%としたことから、この多孔質シリコンを用いて光導波路を形成すると、コアとこれを取り巻くクラッドの上面がシリコン基板の最初の面とほぼ同一面に位置させることができる。光導波路のコア表面がシリコン基板の最初の面と同一面にあるシリコン基板は光モジュール基板として光ファイバーやその他の光素子実装に対して、従来の厚膜堆積とエッチング法で作成された光モジュールに比べて極めて有利である。

【0078】また、請求項2に係るシリコン基板によれば、一主面側に帯状に形成した酸化シリコン領域の深さを b 、この酸化シリコン領域の表面部とシリコン基板の一主面との差を $c+d$ としたとき、 $(c+d)/b$ が±6%の範囲内になるようにしたことから、光モジュール基板として光ファイバーやその他の光素子実装に対して、従来の厚膜堆積とエッチング法で作成された光モジュールに比べて極めて有利である。酸化シリコンと結晶質シリコンとの界面に内包する局所ストレスを大幅に緩和することができ、信頼性上も安定な酸化シリコンと結晶質シリコンの接するデバイス、なかでも光導波路を作成することが可能となる。

【0079】さらに、請求項4に係るシリコン基板の形成方法によれば、陽極化成の工程における多孔質シリコンの成長先端部とシリコン基板との界面の電流密度がほぼ一定となるように、多孔質シリコンの成長度合いに応じて化成電流を増加させることから、シリコン結晶中に選択的に多孔度と細孔径の制御された多孔質シリコンを形成することができる。また、同一多孔度を有し、且つ異なる細孔径を有する複層の多孔質シリコンを形成することが可能となり、これら複層の多孔質シリコンの一方に選択的に不純物をドーピングすることができるようになる。さらに、予め設定された多孔度と細孔径をそれぞれ有する複層の多孔質シリコンを形成することが可能となる。この技術により対象とする不純物物質とそのドーピング濃度に応じて細孔径と多孔度を設定した多孔質シリコンを形成し、これらのうち一方の多孔質シリコンに選択的に不純物をドーピングし、さらにこの多孔質シリコンを酸化後体積変動を最少にする臨界多孔度を導入する方法が拓かれる。この方法を用いて光導波路が作成され、コアとこれを取り巻くクラッドの上面がシリコン基板の最初の面と同一面に位置させることができる。光導波路のコア表面がシリコン基板の最初の面と同一面にあるシリコン基板は光モジュール基板として光ファイバーやその他の光素子実装に対して、従来の厚膜堆積とエッチング法で作成された光モジュールに比べ有利である。また、本発明の方法を用いることにより、酸化シリコンと結晶質シリコンとの界面に内包する局所ストレスを大幅に緩和することができ、信頼性上も安定な酸化シリコンと結晶質シリコンの接するデバイス、なかでも光導波路を作成することが可能となる。

【0080】また、請求項10に係るシリコン基板の形成方法によれば、陽極化成処理によってシリコン基板内に多孔質シリコン領域を形成した後、その表面部に酸化膜を形成することから、細孔径が化成直後よりさらに減少した多孔質シリコン領域を形成できる。また、多孔質シリコン領域の表面部に形成した酸化膜をエッチングすることで、多孔度と細孔径が増加した多孔質シリコンを形成できる。この部分酸化と酸化膜除去工程の組合せにより、所望の多孔度・細孔径・細孔径分布を持った多孔

質シリコンの第2の形成法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】請求項4に係るシリコン基板の形成方法を示す図であり、(a)は斜視断面図、(b)は化成電流と同電流密度を示す図、(c)は多孔度と細孔径の化成深さ依存性を示す図である。

【図2】請求項5に係るシリコン基板の形成方法を示す図であり、(a)は断面図、(b)は化成液濃度と電流制御形態を示す図、(c)は多孔度と細孔径の化成深さ依存性を示す図である。

【図3】請求項4または請求項5に係るシリコン基板の形成方法におけるパルス電流の印加形態を示す図である。

【図4】請求項4に係るシリコン基板の形成方法によって形成した多孔質シリコン領域を酸化した後の断面形状を示す図である。

【図5】多孔質シリコンの多孔度と多孔質シリコン酸化後の体積変動の関係を示す図である。

【図6】多孔質シリコンの多孔度と酸化シリコンの表面形状を示す図である。

【図7】請求項2に係るシリコン基板を用いて形成した光導波路の基本構造を示す図である。

【図8】導波路透過光のNFPの例を示す図である。

【図9】スポットサイズの開口幅依存性を示す図である。

【図10】請求項1および2に係るシリコン基板の形成方法の基礎概念を示す図である。

【図11】比較例を示す図である。

【図12】比較例による多孔質シリコン酸化後の断面形状を示す図である。

【図13】臨界多孔度の添加不純物の濃度依存性を示す図である。

【図14】不純物添加時の化成条件制御形態を示す図である。

【図15】不純物添加を想定した多孔度と細孔径の関係を示す図である。

【図16】(a)は不純物の種類および添加量と屈折率との関係を示す図であり、(b)は不純物の種類および添加量と比屈折率との関係を示す図である。

【図17】多孔質シリコンの酸化割合と酸化温度の関係を示す図である。

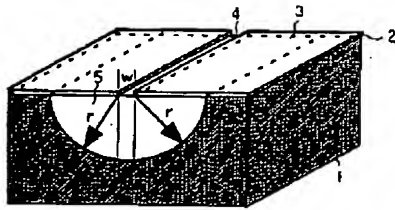
【図18】多孔質シリコンの部分酸化を模式的に示す図である。

【符号の説明】

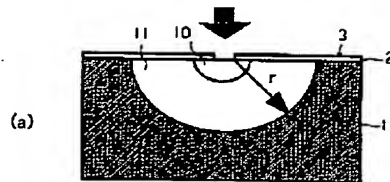
1：シリコン基板、2：シリコン基板の最初の表面、3：マスク層、4：マスク開口部、5：多孔質シリコン領域、6：電流制御の1形態、7：Si／多孔質シリコン界面電流密度、8：多孔度、9：細孔径、10：第1の多孔質シリコン領域、11：第2の多孔質シリコン領域、12：第1の化成液の非酸濃度、13：第2の化成

液の弗酸濃度、14：第1の電流制御、15：第2の電流制御

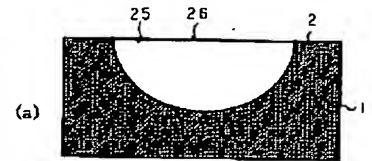
【図1】



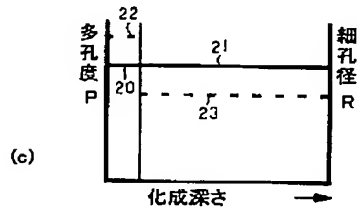
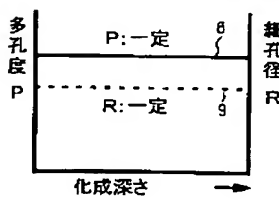
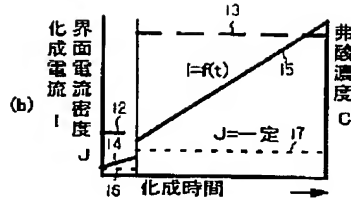
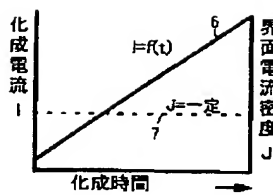
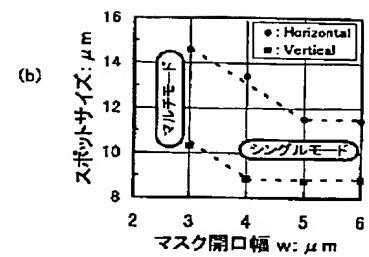
【図2】



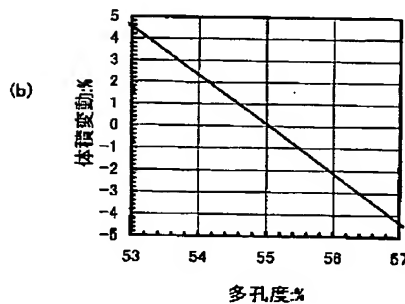
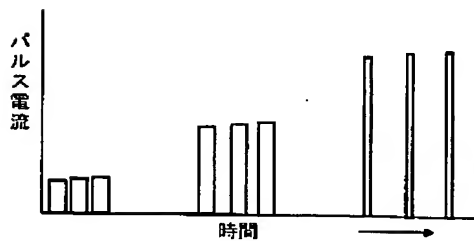
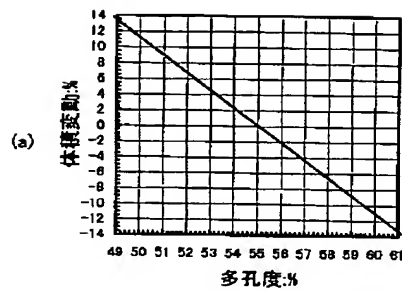
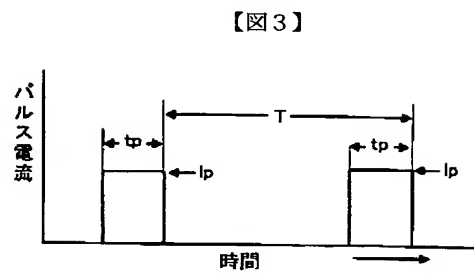
【図4】



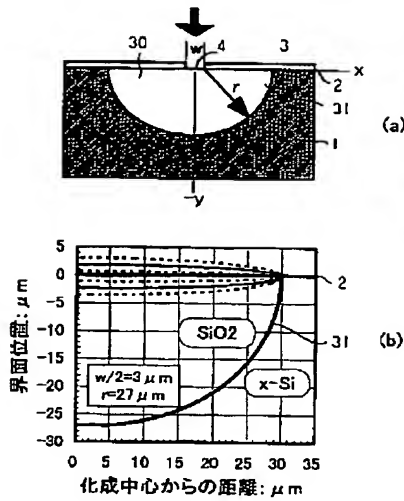
【図9】



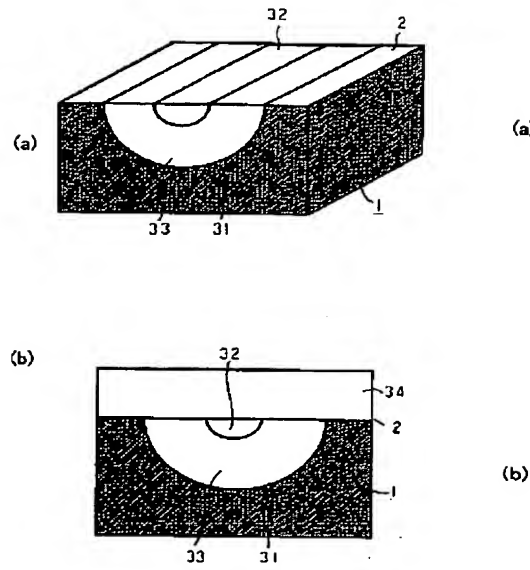
【図5】



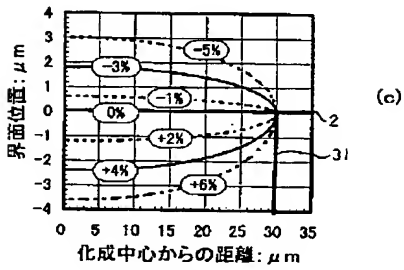
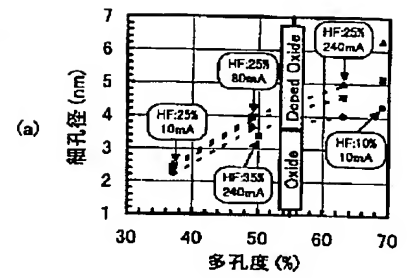
【図6】



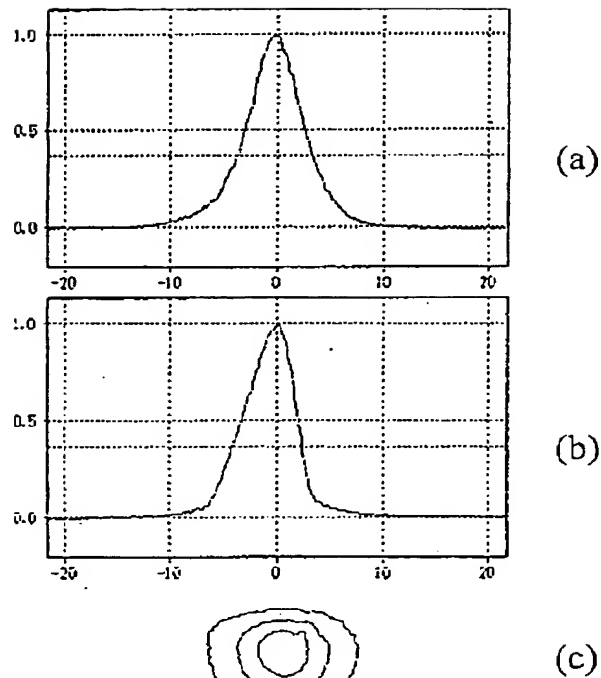
【図7】



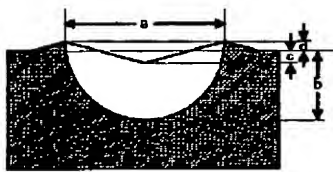
【図10】



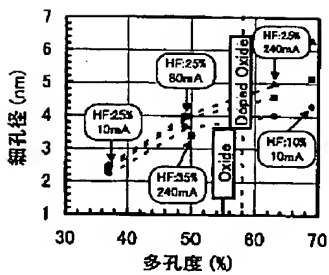
【図8】



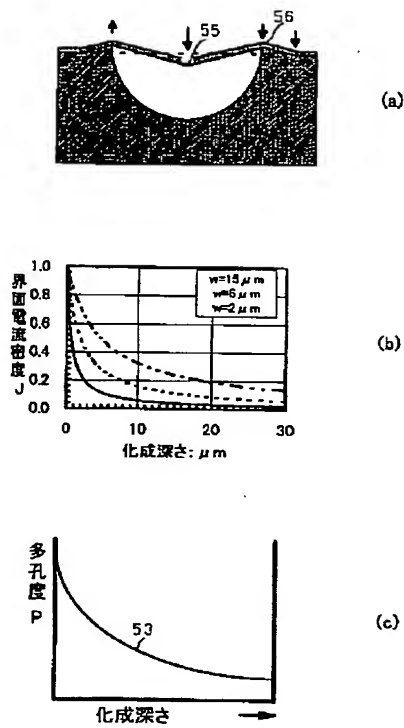
【図12】



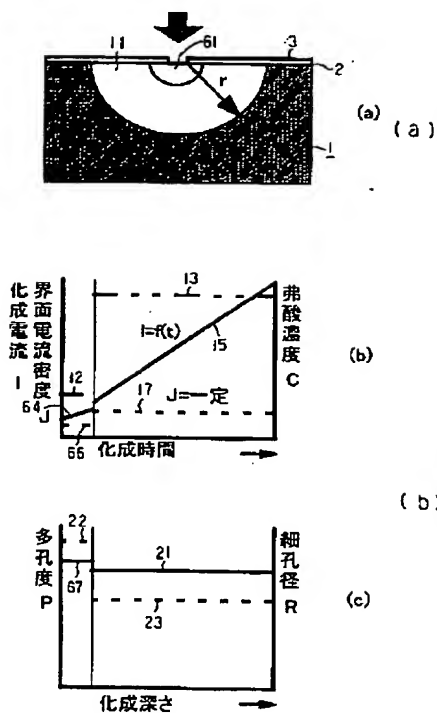
【図15】



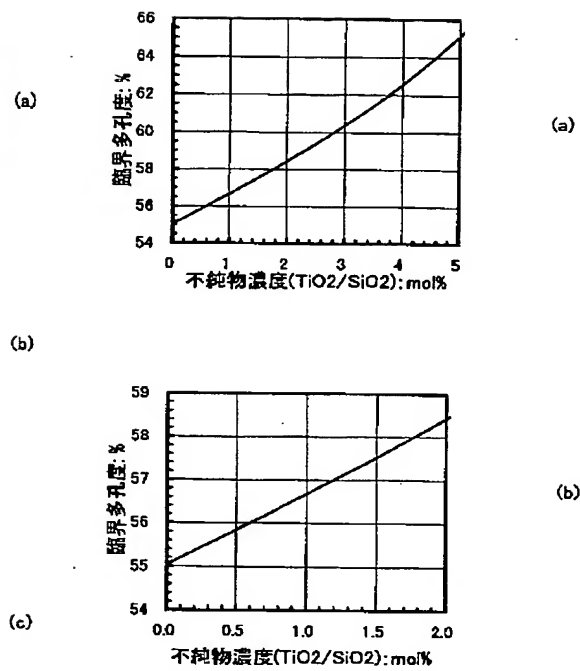
【図 11】



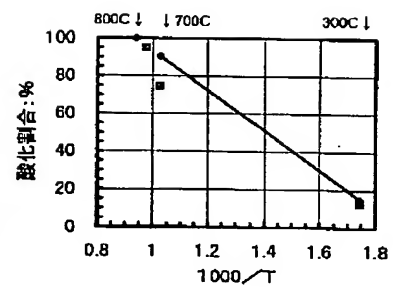
【図 14】



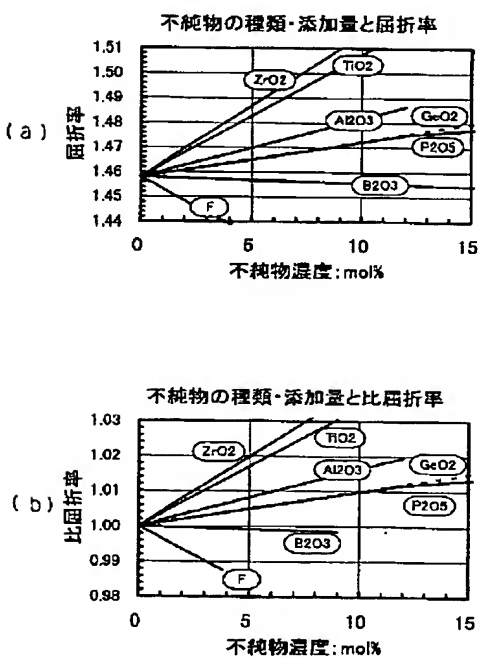
【図 13】



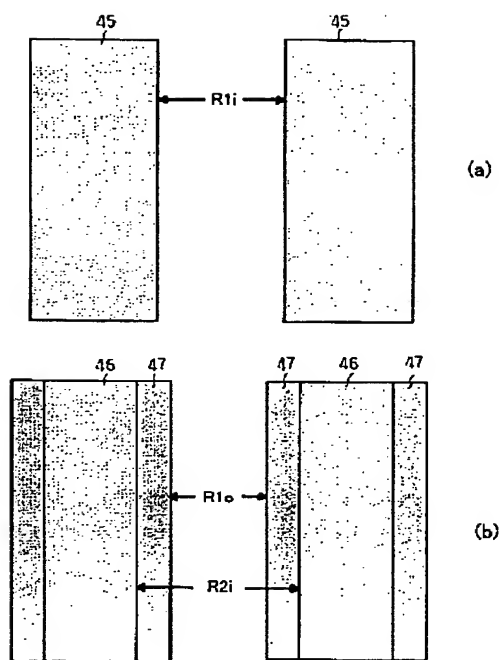
【図 17】



【図 16】



【図 1 8】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.